

10/538265

JC20 Rec'd PCT/PTO 10 JUN 2005

DOCKET NO.: 272001US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Jan-Dirk ARNDT, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13632

INTERNATIONAL FILING DATE: December 3, 2003

FOR: CONTINUOUS METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUGAR ALCOHOLS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

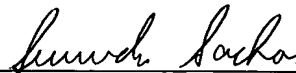
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 58 089.8	11 December 2002
Germany	103 52 336.7	06 November 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13632. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT 10 JUN 2005  
PCT/EP US/13032  
22-01-04  
10/538265 #2  
PCT/EP 03/13632  
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 06 FEB 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 58 089.8

**Anmeldetag:**

11. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Sorbit

**IPC:**

C 07 C, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 15. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
im Auftrag

**BEST AVAILABLE COPY** Agurks

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung geeigneter Mono- und Oligosaccharide.

Die großtechnische Herstellung von Sorbit erfolgt durch katalytische Hydrierung von Glukose, Fruktose, Saccharose oder Invertzucker (siehe H. Schiweck et al. Sugar Alcohols in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Zu diesem Zweck wurden als Katalysatoren bislang in erster Linie Nickel-Katalysatoren, wie z.B. Nickel-Trägerkatalysatoren oder Raney-Nickel eingesetzt. Verschiedentlich wurde auch über den Einsatz von Ruthenium-haltigen Katalysatoren für diesen Zweck berichtet. In der Regel handelt es sich bei Ruthenium-Katalysatoren um sogenannte Trägerkatalysatoren, die Ruthenium auf einem oxidischen oder organischen Träger wie Kohle enthalten.

So beschreiben die US 4,380,680, US 4,487,980, US 4,413,152 und die US 4,471,144 die Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung von Glucose, in denen Katalysatoren eingesetzt werden, die Ruthenium auf einem unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Trägermaterial enthalten. Als hydrothermale Trägermaterialien werden alpha-Aluminiumoxid (US 4,380,680), Titan(IV)oxid (US 4,487,980), mit Titan(IV)halogenid behandeltes Aluminiumoxid (US 4,413,152) und theta-Aluminiumoxid (US 4,471,144) vorgeschlagen.

Aus der US 4,503,274 sind Katalysatoren für die Hydrierung von Glucose zu Sorbit bekannt, die durch Imprägnieren eines unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Trägers mit einer wässrigen Rutheniumhalogenid-Lösung und anschließendes Hydrieren des Feststoffs bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300°C hergestellt werden.

Die US 3,963,788 beschreibt die Hydrierung von Mais-Stärke-Hydrolysaten zu Sorbit an Ruthenium-Katalysatoren, in denen das Ruthenium mit einem speziellen Zeolithen auf Basis eines Alumosilikats geträgert wurde. Die US 3,963,789 schlägt als Träger für Ruthenium-Katalysatoren kristalline Alumosilikat-Tone, insbesondere Montmorillonit vor.

Die FR-A 2526782 beschreibt die Verwendung eines durch Umsetzung von Natriumchlorid und Ruthenium via  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  hergestellten Rutheniumchlorids zur Herstellung von auf Siliziumdioxid geträgerten Ruthenium-Katalysatoren für die Hydrierung von Mono-

und Oligosacchariden, z.B. für die Herstellung von Sorbit.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren für die Herstellung von Sorbit durch Hydrierung an Ruthenium-Katalysatoren liefern aufgrund der nur mäßigen Aktivität der Katalysatoren Sorbit nur mit mäßigen Raum-Zeit-Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Katalysator. Angesichts der hohen Kosten für Ruthenium lässt daher die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren zu wünschen übrig. Zudem sind die Selektivitäten der Katalysatoren nicht ausreichend, so dass zusätzlicher Aufwand beim Isolieren der Wertprodukte erforderlich ist. Insbesondere wird häufig eine Epimerisierung der Hydroxygruppen beobachtet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Mono- oder Oligosaccharide, die beim Hydrieren Sorbit bilden, bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile vermeidet und das insbesondere Sorbit mit bessern Raum-Zeit-Ausbeuten liefert, bei dem weniger Nebenprodukte anfallen und das längere Katalysatorstandzeiten erlaubt.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Monosaccharids, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch:

- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,

wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die zu hydrierende wässrige Monosaccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial in Kontakt bringt.

Geeignete Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Sorbit auf dem Wege der katalytischen Hydrierung sind Glucose, Fructose und Gulose, sowie Glucose enthaltende Produkte wie Invertzucker, der

durch Hydrolyse von Saccharose erhalten wird. Bevorzugtes Ausgangsmaterial ist D-Glucose sowie Glucose-reiche Sirupe wie Maisstärke-, Weizenstärke- und Kartoffelstärke-Hydrolysate. Die Herstellung von D-Sorbit durch Hydrierung der D-Form der vorgenannten Monosaccharide ist von besonderem Interesse.

Es wird vermutet, dass die hohe Aktivität der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren auf die besonderes gute Verteilung des Rutheniums auf der Oberfläche des Trägermaterials und auf die weitgehende Abwesenheit von Halogen im Trägermaterial zurückgeführt werden kann. Herstellungsbedingt liegt das Ruthenium in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als metallisches Ruthenium vor.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) der Katalysatoren haben gezeigt, dass das Ruthenium auf dem Trägermaterial in atomar-disperser Form und/oder in Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt, die nahezu ausschliesslich, d.h. zu mehr als 90 %, vorzugsweise zu mehr als 95 %, bezogen auf die Anzahl der sichtbaren Partikel, als isolierte Partikel mit Durchmessern unterhalb 10 nm, insbesondere unterhalb 7 nm vorliegen. Mit anderen Worten, der Katalysator enthält im Wesentlichen keine, d.h. zu weniger als 10 %, insbesondere weniger als 5 % Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate von Rutheniumpartikeln mit Durchmessern oberhalb 10 nm. Durch die Verwendung halogenfreier Rutheniumprekursoren und Lösungsmittel bei der Herstellung liegt der Chlorgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren zudem unterhalb 0,05 Gew.-% (< 500 ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Ein wesentlicher Bestandteil der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren ist das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff amorph versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10 % des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien können allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmässige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.

Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich alle amorphen Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z.B. MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Alkalimetalloxid. Es versteht sich von selbst, dass das eingesetzte Trägermaterial ebenfalls halogenfrei ist, d. h. der Halogengehalt beträgt weniger als 500 ppm. Vorzugsweise

enthält das Trägermaterial nicht mehr als 1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine nachweisbaren Mengen ( $< 500$  ppm) an Aluminiumoxid, gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man Trägermaterialien, die weniger als 500 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten. Der Anteil an Alkalimetalloxid resultiert in der Regel aus der Herstellung des Trägermaterials und kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Häufig beträgt er weniger als 1 Gew.-%. Geeignet sind auch Alkalimetalloxid-freie Träger ( $< 0,1$  Gew.-%). Der Anteil an  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  bzw. an  $\text{ZrO}_2$  kann bis zu 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmachen und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Geeignet sind aber auch Trägermaterialien, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalloxide enthalten ( $< 0,1$  Gew.-%).

Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 50 bis 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere im Bereich von 80 bis 600  $\text{m}^2/\text{g}$  und speziell im Bereich von 100 bis 600  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen (BET-Oberfläche nach DIN 66131). Unter den pulverförmigen Trägermaterialien sind insbesondere solche bevorzugt, deren spezifische (BET) Oberfläche im Bereich von 200 bis 600  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt. Bei Trägermaterial in Form von Formkörpern liegt die spezifische Oberfläche insbesondere im Bereich von 100 bis 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, „Silica“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgur, Kieselgele, pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien.

Je nach Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren üblicherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Die Teilchengröße der Pulverteilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere im Bereich von 10 bis 100  $\mu\text{m}$ . Bei Einsatz des Katalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die z.B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich

üblicherweise im Bereich von 1 mm bis 25 mm. Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 2 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt.

Der Gehalt an Ruthenium in den Katalysatoren kann über einen breiten Bereich variiert werden. In der Regel wird er wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% betragen und häufig einen Wert von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruthenium im Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,4 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren erfolgt in der Regel dadurch, dass man zunächst das Trägermaterial mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung, im Folgenden als (Ruthenium)prekursor bezeichnet, in einer Weise behandelt, dass die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet. Anschliessend wird der so behandelte Träger bei den oben angegebenen Temperaturen getrocknet. Gegebenenfalls wird dann der so erhaltene Feststoff erneut mit der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt und erneut getrocknet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die vom Trägermaterial aufgenommene Menge an Rutheniumverbindung dem gewünschten Rutheniumgehalt im Katalysator entspricht.

Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen und richtet sich in bekannter Weise nach der Gestalt des Trägermaterials. Beispielsweise kann man das Trägermaterial mit der Prekursor-Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Prekursor-Lösung suspendieren. Beispielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors suspendieren und nach einer gewissen Zeit vom wässrigen Überstand abfiltrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzentration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer definierten Menge der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge entspricht, die das Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise das Trägermaterial mit der Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten mit Feststoffen üblicherweise verwendeten Apparate (siehe Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, S. 405 ff.)

beispielsweise Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer und dergleichen. Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lösungen des Rutheniumprecursors gespült.

Die zum Tränken eingesetzten wässrigen Lösungen sind erfindungsgemäß halogenfrei, d.h. sie enthalten kein oder weniger als 100 ppm Halogen. Als Rutheniumprecursoren werden daher nur solche Rutheniumverbindungen eingesetzt, die kein chemisch gebundenes Halogen enthalten und die in dem wässrigen Lösungsmittel hinreichend löslich sind. Hierzu zählen z.B. Ruthenium(III)nitrosylnitrat ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ), Ruthenium(III)acetat sowie die Alkalimetallruthenate(IV) wie Natrium- und Kaliumruthenat(IV).

Der Begriff wässrig bezeichnet hier Wasser sowie Mischungen von Wasser mit bis zu 50 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel, z.B. Mischungen von Wasser mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol. Häufig setzt man Wasser als alleiniges Lösungsmittel ein. Das wässrige Lösungsmittel wird häufig zusätzlich wenigstens eine halogenfreie Säure, z.B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, vorzugsweise eine halogenfreie Mineralsäure, zur Stabilisierung des Rutheniumprecursors in der Lösung enthalten. In vielen Fällen setzt man daher eine mit Wasser verdünnte, halogenfreie Mineralsäure, z. B. verdünnte bis halbkonzentrierte Salpetersäure als Lösungsmittel für den Rutheniumprecursor ein. Die Konzentration des Rutheniumprecursors in den wässrigen Lösungen richtet sich naturgemäss nach der aufzubringenden Menge an Rutheniumprecursor und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die wässrige Lösung und liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

Das Trocknen kann nach den üblichen Verfahren der Feststofftrocknung unter Einhaltung der obengenannten Temperaturen erfolgen. Die Einhaltung der erfindungsgemäßen Obergrenze der Trocknungstemperaturen ist für die Qualität, d.h. die Aktivität des Katalysators wichtig. Ein Überschreiten der oben angegebenen Trocknungstemperaturen führt zu einem deutlichen Verlust an Aktivität. Ein Kalzinieren des Trägers bei höheren Temperaturen, z.B. oberhalb 300°C oder gar 400°C, wie es im Stand der Technik vorgeschlagen wird, ist nicht nur überflüssig sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus.

Die Trocknung des in mit dem Rutheniumprecursors getränkten Feststoff erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur



Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann. Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z.B. Luft oder Stickstoff.

Die Trocknungsdauer hängt naturgemäss von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt in der Regel im Bereich von 2 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 4 h bis 15 h.

Vorzugsweise führt man die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der Reduktion ii) weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 300 °C, einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 min. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Prekursor-Lösung behandelten Feststoffs, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Drehrohrofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Die Überführung des nach dem Trocknen erhaltenen Feststoffs in seine katalytisch aktive Form erfolgt erfindungsgemäss durch Hydrieren des Feststoffs bei den oben angegebenen Temperaturen in an sich bekannter Weise.

Zu diesem Zweck bringt man das Trägermaterial bei den oben angegebenen Temperaturen mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas in Kontakt. Der Wasserstoffpartialdruck ist für das Ergebnis der Reduktion von untergeordneter Bedeutung und kann im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar variiert werden. Häufig erfolgt die Hydrierung des Katalysatormaterials bei Wasserstoffnormaldruck im Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt das Hydrieren unter Bewegen des in i) erhaltenen Feststoffs, beispielsweise durch Hydrieren des Feststoffs in einem Drehrohrofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Im Anschluss an die Hydrierung kann der Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit in bekannter Weise passiviert

werden, z.B. indem man den Katalysator kurzfristig mit einem Sauerstoff-haltigen Gas, z.B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgasmischung behandelt.

Im erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Hydrierung des Monosaccharids vorzugsweise durch Hydrieren einer Lösung vorzugsweise einer wässrigen Lösung des jeweiligen Monosaccharids, bzw. im Falle des Invertzuckers als Ausgangsmaterial, der Monosaccharid-Mischung. Der Begriff „wässrig“ ist hierbei in der oben definierten Weise zu verstehen. Zweckmäßigerweise wird Wasser als alleiniges Lösungsmittel verwendet, das gegebenenfalls geringe Mengen einer vorzugsweise halogenfreien Säure zur Einstellung des pH-Wertes enthält. Insbesondere setzt man das Monosaccharid als wässrige Lösung ein, die einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10, und speziell im Bereich von 5 bis 7 aufweist.

Die Konzentration an Monosaccharid in der flüssigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Die Monosaccharidlösung wird vor der Hydrierung, d.h. bevor sie mit dem Rutheniumkatalysator in Kontakt kommt, mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht. Dies dient dazu, daß die Monosaccharidlösung an Trägermaterial, d.h. vor allem an Siliziumdioxid gesättigt wird und dadurch weniger Trägermaterial aus dem Katalysator herauslöst, was sich vorteilhaft auf die Lebensdauer (Standzeit) des Katalysators auswirkt. Das Inkontaktbringen der Monosaccharidlösung mit dem Trägermaterial kann auf mehrere Arten erfolgen, beispielsweise durch Suspendieren des pulverförmigen Trägermaterials in der Monosaccharidlösung oder durch Überleiten der Monosaccharidlösung durch Formkörper aus Trägermaterial.

Das Überleiten der Monosaccharidlösung durch Silica-Stränge ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens, insbesondere wenn die Lösung unter Druck durch mit Silica-Stränglingen gefüllte Rohre gepreßt wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ergibt sich dadurch, daß beim Durchpressen der Monosaccharidlösung durch die Silica-Stränge evt. noch in der Monosaccharidlösung vorhandene oligomere Zucker zurückgehalten werden und somit die Reinheit an gebildetem Sorbit erhöht wird. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Stärkehydrolysaten als Monosaccharide zu beobachten.

Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise in Analogie zu den bekannten Hydrierverfahren für die Herstellung von Zuckeralkoholen, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben werden. Hierzu wird die flüssige, das Monosaccharid enthaltende Phase mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann dabei sowohl in der flüssigen Phase suspendiert werden (Suspensionsfahrweise) oder man führt die flüssige Phase über ein Katalysator-Fließbett (Fließbett-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise). Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Rieselsreaktoren nach der Festbettfahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung nach der Suspensionsfahrweise als auch zur Hydrierung am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff. sowie aus P. N. Rylander, „Hydrogenation and Dehydrogenation“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM bekannt.

In der Regel führt man die Hydrierung bei erhöhtem Wasserstoffdruck, z.B. bei einem Wasserstoffpartialdruck von wenigstens 10 bar, vorzugsweise wenigstens 20 bar und insbesondere wenigstens 40 bar durch. In der Regel wird der Wasserstoffpartialdruck einen Wert von 500 bar, insbesondere 350 bar nicht überschreiten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 40 bis 200 bar. Die Reaktionstemperaturen betragen in der Regel wenigstens 40°C und werden häufig einen Wert von 250°C nicht überschreiten. Insbesondere führt man das Hydrierverfahren bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150°C durch.

Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise in der Regel weniger als 1 mol-%, z.B.  $10^{-3}$  mol-% bis 0,5 mol-% Ruthenium, bezogen auf 1 mol Zucker einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt in einer Menge von 0,05 bis 2 kg/(l(Katalysator)\*h), insbesondere in einer Menge von 0,07 bis 0,7 kg/(l(Katalysator)\*h) über den

Katalysator führen.

Im erfindungsgemässen Verfahren fällt eine Lösung des Sorbits in dem jeweils eingesetzten wässrigen Lösungsmittel an, aus dem es nach bekannten Verfahren gewonnen werden kann (siehe H. Schiweck et al. „Sugar Alcohols“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Bei den bevorzugt erhaltenen wässrigen Reaktionsmischungen kann man das Sorbit beispielsweise durch Eindampfen mit nachfolgender Kristallisation (DE-A 2350690, EP-A 32288, EP-A 330352) oder Sprühtrocknen (DK 133603, DD 277176) gewinnen. Falls erforderlich wird zuvor der Katalysator nach üblichen Verfahren abgetrennt und die Reaktionslösung einer Entfärbung mit geeigneten Filterhilfsmitteln und/oder einer Behandlung mit Ionentauschern zur Entfernung von Metallionen, Gluconaten oder anderen organischen Säuren unterworfen.

Bei Verwendung von Invertzucker oder Fruktose wird neben Sorbit naturgemäss auch noch Mannit gebildet. Aus den dabei erhaltenen Reaktionsmischungen kann Sorbit durch selektive Kristallisation gewonnen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich zum einen durch die erreichten hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und bei Verwendung von Glucose als Ausgangsmaterial auch durch eine hohe Produktselektivität aus. Zudem zeichnen sich das erfindungsgemässe Verfahren durch besonders hohe Standzeiten der Rutheniumkatalysatoren aus, wodurch das Verfahren wirtschaftlich besonders attraktiv wird.

Selbstverständlich können die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren bei nachlassender Aktivität nach den für Edelmetallkatalysatoren wie Rutheniumkatalysatoren üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden regeneriert werden. Hier sind z. B. die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff wie in der BE 882279 beschrieben, die Behandlung mit verdünnten, halogenfreien Mineralsäuren, wie in der US 4,072,628 beschrieben, oder die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, z. B. in Form wässriger Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 35 Gew.-%, oder die Behandlung mit anderen oxidierenden Substanzen, vorzugsweise in Form halogenfreier Lösungen zu nennen. Üblicherweise wird man den Katalysator nach der Reaktivierung und vor dem erneuten Einsatz mit einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, spült.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung:

#### **I Herstellung der Katalysatoren**

1. Vorschrift A: Pulverförmiger, halogenfreier Katalysator, nicht kalziniert.

Eine definierte Menge des jeweiligen Trägermaterials wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium(III)nitrosylnitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen werden konnte. Die maximale vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Menge war zuvor anhand einer authentischen Probe bestimmt worden. Die Konzentration der Lösung wurde jeweils so bemessen, dass die gewünschte Konzentration an Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

Anschliessend wurde der so erhaltene Feststoff 13 h bei 120°C in einem Drehkugelofen getrocknet. Der Restwassergehalt lag unter 1 Gew.-%.

Der so erhaltene Feststoff wurde in einem Drehkugelofen 4 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff wurde der Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff über einen Zeitraum von 120 min passiviert.

2. Vorschrift B: Pulverförmiger, halogenfreier Katalysator, kalziniert.

Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift A, jedoch wurde der nach dem Trocknen erhaltene Feststoff vor der Hydrierung 4 h auf 400°C im Luftstrom erhitzt.

3. Vorschrift C: Pulverförmiger, halogenhaltiger Katalysator, nicht kalziniert.

Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift A, jedoch wurde anstelle von Ruthenium(III)nitrosylnitrat Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

4. Vorschrift D: Strangförmiger, halogenfreier Katalysator, nicht kalziniert.

Eine definierte Menge von zylindrischen Trägermaterial-Strängen (Durchmesser 4 mm, Länge 3 bis 10 mm) wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium(III)nitrosylnitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen werden konnte. Die maximale vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Menge war zuvor anhand einer authentischen Probe bestimmt worden. Die Konzentration der Lösung wurde jeweils so bemessen, dass die gewünschte

Konzentration an Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

Anschliessend wurden die so erhaltenen, getränkten Stränge 13 h bei 120°C in einem Drehkugelofen getrocknet. Der Restwassergehalt betrug weniger als 1 Gew.-%.

Die so erhaltenen, getrockneten Stränge wurden in einem Drehkugelofen 4 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff wurde der so erhaltene Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff über einen Zeitraum von 120 min passiviert.

5. Vorschrift E: strangförmiger, halogenhaltiger Katalysator, nicht kalziniert.

Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift D, jedoch wurde anstelle von Ruthenium(III)nitrosylnitrat Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

## II Kontinuierliche Hydrierung von Maisstärkehydrolysat am Katalysatorfestbett

Eine Reaktionseinheit bestehend aus einem Hauptreaktor mit Umlauf sowie einem Nachreaktor wird mit dem unter I hergestellten Rutheniumkatalysator beschickt.

Eine wässrige Lösung von Maisstärkehydrolysat mit einer Glucosekonzentration von 40% wird unter Druck durch ein mit Silica-Stränglingen gefülltes Rohr gefahren. Anschließend wird diese Lösung in den Hauptreaktor, der eine Kopftemperatur von 80 bis 130°C aufwies, gefahren und danach durch den Nachreaktor, dessen Kopftemperatur an die Sumpftemperatur des Hauptreaktors angeglichen wurde, gefahren. Die Hydrierung erfolgte mit einem Druck von 140 bar.

Das Verfahren liefert einen Umsatz von 99,8% und eine Selektivität bezogen auf Sorbit von 99,3%

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Monosaccharids, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch:
  - i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
  - ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu hydrierende wässrige Monosaccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die wässrige Monosaccharidlösung ein Weizen- oder Maisstärkehydrolysat ist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die wässrige Monosaccharidlösung vor der Hydrierung durch Silica-Stränge gepresst wird.

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Monosaccharids, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch:

- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,

wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu hydrierende wässrige Monosaccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial in Kontakt bringt.